

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- 
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07090783 A**(43) Date of publication of application: **04 . 04 . 95**

(51) Int. Cl. **D06P 5/20**  
**C08F 8/00**  
**C08F 8/06**  
**C08J 3/00**  
**D06M 11/32**  
**D06M 14/18**  
**D06P 5/00**  
**D06P 5/00**  
**D06P 5/00**  
**D06P 5/00**

(21) Application number: **05255103**(22) Date of filing: **18 . 09 . 93**(71) Applicant: **KANAZAWA HITOSHI**(72) Inventor: **KANAZAWA HITOSHI****(54) SURFACE MODIFICATION OF POLYMER AND DYING****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To impart excellent surface properties and dyability by subjecting a polyolefin material, etc., at first to ozone treatment, then graft- copolymerization with a vinyl compound under UV irradiation and further optionally to Hofmann rearrangement.

**CONSTITUTION:** The surface of a polymer material or a fiber product composed of polyolefin, e.g. polypropylene or polyethylene is consecutively and continuously

subjected to ozone treatment to induce functional groups, e.g OH groups on the surface, then to graft-copolymerization with a vinyl compound, e.g acrylic acid, (meth)acrylic acid ester or (meth)acrylamide under ultraviolet irradiation and further to Hofmann rearrangement to transform the acid amide group to an amine group. After these treatments the material is dyed. These processes modify the surface of the material to enable to perform dyeing in relatively deep color and in excellent solidity on a material hitherto being difficult to be dyed.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90783

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 P 5/20

Z

D

C 0 8 F 8/00

M H Z

D 0 6 M 7/ 02

A

14/ 18

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平5-255103

(22) 出願日

平成5年(1993)9月18日

(71) 出願人 393020340

金澤 等

福島県福島市野田町5丁目7-3-106

(72) 発明者 金澤 等

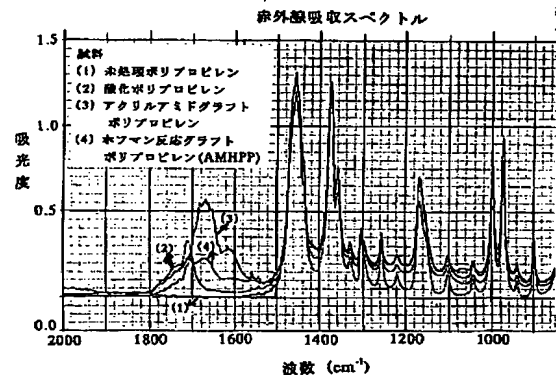
福島県福島市野田町5丁目7番3号106

(54) 【発明の名称】 高分子材料の表面改質方法および染色方法

(57) 【要約】

【目的】 高分子材料の表面特性の改質と染色性の改良、特にポリオレフィン材料の表面処理と染色性の改良を行う。

【構成】 ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン材料またはその他の高分子材料について、次の三段階の工程、(1) オゾン処理、(2) 紫外線照射によるビニル化合物のグラフト共重合、(3) アミド基を有するグラフト化生成物のホフマン転位、のうち、(1)と(2)の工程または(1)、(2)、(3)の工程を連続的に行うことにより材料表面の特性(染色性、接着性、親水性、疎水性等)を改質する。処理後の繊維製品についての染色法を含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料の成形物・繊維製品の表面を、(1) オゾンにより処理する工程、(2) 紫外線を照射しつつビニル化合物をグラフト化する工程、の二つの工程で、この順に連続的に処理することを特徴とする高分子材料の成形物・繊維製品の表面改質方法。

【請求項 2】 高分子材料の成形物・繊維製品の表面を、(1) オゾンにより処理する工程、(2) 紫外線を照射しつつアミド基を有するビニル化合物をグラフト化する工程、(3) 工程 2 によりグラフト化したアミド基をホフマン転位する工程、の三つの工程で、この順に連続的に処理することを特徴とする高分子材料の成形物・繊維製品の表面改質方法。

【請求項 3】 高分子材料の成形物・繊維製品の表面を、(1) オゾンにより処理する工程、(2) 紫外線を照射しつつビニル化合物をグラフト化する工程、の二つの工程で、この順に連続的に処理した後に、染色することを特徴とする高分子材料の成形物・繊維製品の染色方法。

【請求項 4】 高分子材料の成形物・繊維製品の表面を、(1) オゾンにより処理する工程、(2) 紫外線を照射しつつアミド基を有するビニル化合物をグラフト化する工程、(3) 工程 2 によりグラフト化したアミド基をホフマン転位する工程、の三つの工程で、この順に連続的に処理した後に、染色することを特徴とする高分子材料の成形物・繊維製品の染色方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、合成高分子、天然高分子、それらの混合物または改質物などの高分子材料の表面改質方法に関するものである。特に、染色性、親水性、疎水性、接着性等の改良に関するものである。特に、通常の染色方法では染色できないポリオレフィン材料の表面改質および染色性の改良に有効である。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン材料やフェノール樹脂系繊維、ポリアミド系材料などは、化学構造的に極性が低く、結晶性が高いため、その表面へのメッキ、接着、塗装、印刷、染色が困難である。このため、表面改質処理が必要なことが多い。

【0003】 特に、ポリプロピレン材料は軽さ、強さ、耐薬品性等に優れており、発明当初、繊維として使用する場合は、「夢の繊維」と言われた。しかし、化学的不活性、非極性、および高結晶性のため、表面加工が困難であり、また実用的な染色法がない。そのために繊維としての用途は布団綿や縫い糸などに限られている。現在、ポリプロピレン材料は安価に製造することが可能であり、主に成形品として使用されている。

【0004】 一般に、ポリプロピレン材料の着色は、ポ

リマー原料に顔料を練り込むことによって行われている。他の繊維（天然繊維、レーヨン、アセテート、ナイロン、アクリル、ポリエステルなど）のように、自由な染色は不可能である。その染色性の改良は幾つか試みられている。例えば、(1) ポリプロピレンに、他のポリマーをブレンドする方法（例えば、特公昭 53-22109、特開昭 63-182480、特開平 1-118683）、(2) プロピレンと官能基をもつ別のモノマーを共重合させる方法（特公平 3-68149）、(3) ポリプロピレンに金属化合物を導入する方法（特開昭 48-99472）、(5) 染色法そのものの改良（特公昭 56-52152、特開平 1-16890）などがある。

【0005】 ポリプロピレン成形物の表面処理による改質は幾つか試みられている。例えば、ポリプロピレン成形物をオゾン酸化することによって、メッキ特性、塗装性、接着性を改良する方法（特公平 3-103448）が検討されている。しかし、発明者の検討によれば、オゾン酸化を繊維やフィルムのような細い（または薄い）材料の処理に適用した場合、表面特性は改質されるが、強度低下が著しいために実用に供さないと云える。また、オゾン酸化処理のみでは一般的な染色は可能とならない。

【0006】 この他、ポリオレフィン成形物のプラズマ処理による表面改質が行われており、成果が得られているが、水を媒体とした一般的な染色性の改良までには至っていない。

【0007】 ポリプロピレンの分子鎖に他のモノマーをグラフト共重合させる方法も試みられている。

【0008】 この場合、ポリプロピレンを融解または溶液としてから反応させることが多い。しかし、生成物を新たに成形する必要がある不経済である。また材料そのものがポリプロピレンの分子構造の変化したものになる。

【0009】 ポリプロピレンやポリエチレンの成形物に対する紫外線照射によるアクリルアミドのグラフト化の検討もなされたことがある。しかし、材料表面の不活性と含有される添加剤のために、反応率は極めて乏しく、表面のぬれ特性が変わることが認められているが、測定可能な重量増加は認められなかった。

【0010】 なお、紫外線照射により、ポリエチレンにメタクリル酸メチルをグラフト化し、次にアクリルアミドをグラフト化させるという方法も検討されている。

【0011】 いずれの場合も、グラフト化を促進させるべく反応条件を厳しくすると、材料強度の低下が著しくなるという問題があった。反応条件が比較のおだやかで、高いグラフト率（数%～数十%）が得られる容易な方法は確立されていないと云える。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、取扱

が不便な材料を使用することがなく、また加圧、減圧、加熱等の設備投資およびエネルギー消費を必要としない経済的な処理方法によって、多くの高分子材料の表面特性を改良する方法を見い出すことである。特に、ポリオレフィン材料の染色性、接着性、親水性、帯電防止性等の改質を達成することに重点を置く。ポリオレフィン材料の表面改質法は、他の多くの高分子材料に適用可能とみなされる。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ポリオレフィン成形物の表面特性を、通常の染色方法で染色することが可能な程度に改善するためには、オゾン処理、特定波長の紫外線照射下におけるビニル化合物のグラフト化の二つの工程を組み合わせることが有効であることを見いだした。

【0014】さらに、染色性等の表面特性をいっそう向上させるために、アミド基を有するビニル化合物をグラフト化した後にホフマン転位（ホフマン反応）を行うことが有効であることを見いだした。

【0015】すなわち、本発明は、ポリオレフィン成形物の表面を、（１）オゾンにより処理する工程、（２）紫外線を照射しつつビニル化合物をグラフト化する工程、の二つの工程で処理することを特徴とするポリオレフィン成形物の表面改質方法；

【0016】あるいは、工程（２）においてアミド基を有するビニル化合物をグラフト化し、ついで工程（３）にて該アミド基をホフマン転位によってアミノ基とすることを特徴とするポリオレフィン成形物の表面改質方法；および

【0017】ポリオレフィン繊維製品をこれらのように改質した後、染色することを特徴とするポリオレフィン繊維製品の染色方法；に関するものである。

【0018】さらに、ポリオレフィン以外の多くの高分子材料についても、（１）オゾンにより処理する工程、（２）紫外線を照射しつつビニル化合物をグラフト化する工程、の二つの工程で処理することを特徴とする表面改質方法；

【0019】あるいは、工程（２）においてアミド基を有するビニル化合物をグラフト化し、ついで工程（３）にて該アミド基をホフマン転位によってアミノ基とすることを特徴とするポリオレフィン成形物の表面改質方法；および

【0020】ポリオレフィン以外の多くの高分子材料の繊維製品を工程（１）、（２）、（３）で改質した後、染色することを特徴とする高分子材料・繊維製品の染色方法；に関するものである。

【0021】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0022】「高分子材料」本発明でいう高分子材料とは、合成高分子、天然高分子、またはそれらの混合物や改質物など、汎用されている高分子物質の多くが対象と

なる。

（１）合成高分子とは、熱可塑性高分子および熱硬化性高分子の何れも含む。合成方法によって、（１）付加重合体、すなわち、ビニル化合物（オレフィン類、塩化ビニル、スチレン、アクリル酸またはメタクリル酸誘導体、酢酸ビニル、アクリロニトリルなど）、イソプレン、クロロプレン、ブタジエンなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、（２）重縮合体すなわち、ポリエステル、ポリアミド、ポリアラミドなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、（３）付加縮合体、すなわちフェノール樹脂（カイノールを含む）、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂などの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、（４）重付加生成物、すなわちポリウレタン、ポリ尿素などの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、（５）開環重合体、すなわちシクロプロパン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ラクトン、ラクタムなどの単独重合体または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、（６）環化重合体、すなわちジビニル化合物（例：１、４－ペンタジエン）やジイン化合物（例：１、６－ヘプタジイン）などの単独重合物または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、（７）異性化重合体、例えば、エチレンとイソブテンの交互共重合体、（７）電解重合体、すなわち、ピロール、アニリン、アセチレンなどの単独重合物または共重合体、またはこれらの混合物や改質物、（８）アルデヒドやケトンのポリマー、（９）ポリペプチドなどの材料が含まれる。さらに、（１１）天然高分子、すなわち、セルロース、タンパク質、多糖類などの単独物または混合物や改質物など、が含まれる。

【0023】「ポリオレフィン」本発明においてポリオレフィンとは、特に限定されたものではなく、エチレン、プロピレン、ブテンー１、ペンテンー２、ヘキセンー１、４－メチル－ペンテンー１、オクテンー１等の任意の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体もしくはこれらの２種以上の共重合体、またはこれらの単独重合体および・または共重合体の混合物を適宜使用することができる。特に好ましくは、ポリエチレン、エチレンと他の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、ポリプロピレン、プロピレンとエチレン等の他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体もしくはランダム共重合体である。

【0024】本発明の効果を著しく損なわない範囲で、安定剤、造核剤、難燃剤、充填剤、発泡剤等および高分子材料に通常添加される各種添加剤を含有しても差し支えない。複数のポリマーを配合することもできる。紫外線照射下のグラフト効率を上げるためにベンゾフェノンや過酸化水素のような紫外線に対する感度を向上させる物質を予め配合しておくこともできる。

【0025】「ポリオレフィンおよび他の高分子材料の

成形物」本発明において、表面改質処理を施されるポリオレフィンおよび他の高分子材料の成形物とは、その形状に制限はない。繊維状、織物、不織布、布状、フィルム状、シート状、管状、棒状、中空容器状、箱状、発泡体、積層体いずれも好ましく使用できる。特に、染色性能の改善の観点からはポリプロピレン等の繊維状成形物が好ましい。

【0026】「オゾン処理工程」高分子材料の成形物表面をオゾンで処理することは、成形物の表面をオゾン分子と接触させて、酸化反応を主とする改質反応を行うことを目的としている。

【0027】オゾン処理は、高分子材料成形物をオゾンに暴露することによって行われる。暴露方法は、オゾンが存在する雰囲気中に所定時間保持する方法、オゾン気流中に所定時間暴露する方法等適宜の方法で行うことができる。

【0028】オゾンは、空気、酸素ガス、または酸素添加空気等の酸素含有気体をオゾン発生装置に供給することによって発生させることができる。得られたオゾン含有気体を、高分子材料成形物を保持してある容器、槽等に導入して、オゾン処理を行う。オゾン含有気体中のオゾン濃度、暴露時間、暴露温度の諸条件は、ポリオレフィンおよび他の高分子材料の種類および表面改質の目的に応じて適宜定めることができる。

【0029】例えば、ポリプロピレン繊維の場合は、オゾン濃度5~10 g/m<sup>3</sup>の酸素気流を用い、温度10~50℃、時間30分~60分で処理することができる。

【0030】オゾン処理によりポリオレフィンおよび他の高分子材料の表面には酸化を主とする反応により、過炭酸基(—C—O—OH)が導入され、これが水酸基(—OH)やカルボニル基(C=O)等の官能基に変化すると推定される。

【0031】「グラフト化またはグラフト共重合工程」オゾン処理されたポリオレフィンおよび他の高分子材料は、次いで紫外線を照射しつつビニル化合物をグラフト化する処理を行う。グラフト化に使用する化合物は、炭素数3~20が好ましい。ビニル基以外にアミド基、エステル基、フェニル基、エーテル基等を有していてもよい。好ましい化合物の具体例は、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステルまたはその誘導体(例：α-ヒドロキシエチルメタクリレート)、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンおよびその誘導体、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ビニルエーテルなどである。アミド基を有するビニル化合物の具体例はアクリルアミド、メタアクリルアミドなどである。N-ビニル化合物、ジビニル化合物等も適用可能である。

【0032】本発明において、紫外線は、180nm~600nmの波長の光またはこれらを含む光が有効であるが、300nm~500nmの波長のもの、あるいは

365または366nmを中心とする範囲の光を使用することが好ましい。但し、より短波長の光照射では材料強度の低下を引き起こしやすいので不都合であり、またより長波長の光照射では反応が起こりにくいので不都合である。

【0033】この波長範囲の紫外線は、公知の低圧または高圧水銀ランプ、蛍光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプまたは紫外線レーザー発生装置から発生するものを用いることができる。不必要な波長領域をカットするために適宜フィルターを使用することが出来る。

【0034】グラフト化は、ビニル化合物を単独または複数で、他の不活性な気体もしくは液体で希釈もしくは溶解して、気相もしくは液相で使用し、ポリオレフィンおよび他の高分子材料の表面にビニル化合物を存在させた状態で紫外線を照射して行う。メタクリル酸メチルやスチレンのような非水溶性ビニル化合物の場合はアルコール溶液で、アクリル酸やアクリルアミドは水溶液で使用する事ができる。

【0035】グラフト化時の温度は、25~60℃が適当であるが、目的によっては、これより高い方が反応性はよい。

【0036】反応効率を高めるために、グラフト化時に過酸化剤等の反応開始剤または反応触媒を系内に存在させることができる。

【0037】グラフト処理前には、ポリオレフィンおよび他の高分子材料の表面を、適当な液体で洗浄することが好ましい。例えば、ポリオレフィンにはトルエンで洗浄後、アルコール等で洗浄することが好ましい。ナイロン、ポリエステル、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリウレタンなどはアルコールで洗浄できる。セルロース製品、すなわち綿、麻、レーヨンなどは洗剤で洗浄後、アルコールで洗浄するのが好ましい。

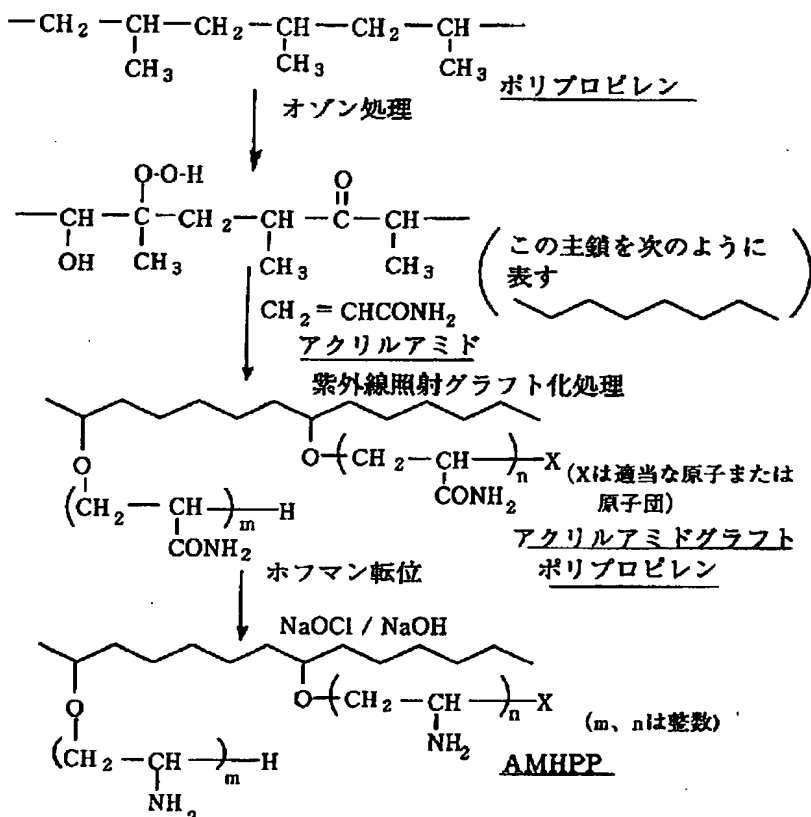
【0038】紫外線照射は、目的とする表面改質の程度・ビニル化合物の種類・温度を考慮して照射時間と強度を適宜設定することにより行われる。

【0039】たとえば、ポリプロピレン繊維の場合には、厚さ1~2mmの硬質ガラス製容器にビニル化合物の溶液とオゾン処理されたポリプロピレン繊維を入れ、容器内を窒素雰囲気とする。次に400wの紫外線ランプからフィルターにより、360から400nm付近を中心とする紫外線を取り出し、ランプ表面から反応容器の底までの距離を15.5cmとして照射する。反応温度は40~50℃、反応時間は2~4時間が適当である。反応容器の過熱を防ぐため、ランプと容器の間を空冷する。

【0040】「ホフマン転位(ホフマン反応)」本発明において、グラフト化されたビニル化合物由来のアミド基(—CONH<sub>2</sub>)をホフマン転位させるのは、そ

れによって生成したアミノ基 ( $-NH_2$ ) によって染色性をいっそう改善するためである。ホフマン転位は通常の方法で行うことができる。すなわち、グラフト化されたポリオレフィンおよび他の高分子材料を水酸化ナトリウムの水溶液に漬け、次亜塩素酸ナトリウム (または次亜臭素酸ナトリウム) 水溶液を加えることによって簡単に行うことができる。またはアミド基にアルカリの存在下で臭素または塩素を作用させて加水分解してもよい。\*

#### 各工程における反応の機構



【0043】「染料」オゾン処理後、メタクリル酸メチル、スチレン、酢酸ビニルのような疎水性ビニル化合物をグラフト化したポリプロピレン繊維は、分散染料で濃厚に染色される。分散染料とは、アセテート・ポリエステル染色用に開発された染料で、化学構造上、アミノアゾ系、アミノアントラキノン系を主体するものである。ポリプロピレンの耐熱温度は、ポリエステルほど高くないので、染色の際、助剤としてのキャリアを用いる。キャリアとしては、o-フェニル・フェノール、ジメチルテレフタレート、メチルナフタレン系化合物、クロルベンゼン系化合物、ジフェニル系化合物の利用が可能である。

【0044】アクリルアミドをグラフト化後、ホフマン転位を行ったポリプロピレン繊維は、(1) 酸性染料、(2) カチオン染料、(3) バット染料、(4) 植物染料での染色が可能となる。汎用的な直接染料、反応染料では実用的な染色が得られにくい。なお、硫化染料、ナ

\* 反応温度および時間は適宜選択できる。

【0041】ポリプロピレン成形物とアクリルアミドを使用した場合の、オゾン処理、グラフト処理およびホフマン転位の各工程における反応の概略を化学式1に示す。

【0042】

【化1】

フトール染料等でも染色可能である。

【0045】酸性染料とは、絹や羊毛などのタンパク質繊維とナイロン繊維の染色に主として用いられる染料で、化学構造上、アゾ系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系、キサンテン系等がある。スルホン酸ナトリウム基のような陰イオン性の基をもち、繊維とイオン結合をする。

【0046】カチオン染料とは、主にアクリル繊維の染色用として用いられる染料である。化学構造上、分子に陽イオンを有する。オーラミンO (C. I. Basic Yellow 2)、マラカイト・グリーン (C. I. Basic Green 4)、ローダミンB (C. I. Basic Violet 10)、クリスタルバイオレット (C. I. Basic Violet 3)、メチレン・ブルー (C. I. Basic Blue 9) などが代表的である。

【0047】バット染料とは建染め染料とも言われ、イ

ンジゴが代表的である。化学構造上、インジゴ系とアントラキノン系があり、染色に際しては、還元剤を用いる。

【0048】植物染料とは、種々の植物の根、幹、樹皮、葉、花、実などから抽出された色素を主成分とする染料である。あかね、かりやす、くちなし、すおう、むらさき、たまねぎ、やしゃ、くりなど多くの材料が有用である。染色に際しては、媒染剤として、2価以上の金属化合物（鉄、銅、アルミニウム、クロム等の塩）を用いる。

#### 【0049】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0050】（実施例1）ポリプロピレン繊維とメタクリル酸メチル（MMA）の反応

ポリプロピレン繊維（関西衣生活研究会販売品 170 d（デニール）の糸（1本の糸は単繊維20本からなる）の平織布0.3 g（サイズ50 x 50 mm））を厚さ1.5 mmの硬質ガラス製容器に入れ、オゾン発生機（日本オゾンON-1-2型）よりオゾン（9.2 g/m<sup>3</sup>）を含む酸素を2000 ml/時間の流量で45分間吹き込んだ。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。

【0051】次に、メタノール15 ml、MMA 1 gを加え、反応容器を窒素雰囲気にしてから、高圧水銀ランプ（東芝高圧水銀灯H400P）を15.5 cmの距離から3時間照射した。温度は45℃とする。反応容器の内容物を大量のメタノール中に投入した。MMAポリマーの付着したポリプロピレン繊維を取り出し、トルエン100 mlによる洗浄を3回（室温下、洗浄時間2時間/1回）、ホモポリマー（MMAの単独重合体）を除去した。処理材料を乾燥した。グラフト率（材料の全重量のうち、グラフトポリマーの占める割合）は16%であった。

【0052】図1に未処理のポリプロピレン繊維（1）と得られたMMAグラフトポリプロピレン繊維（2）のフーリエ変換赤外線吸収スペクトル（KBr錠剤法）を示す。（1）と（2）のスペクトルを比較すると、

（2）のスペクトルにおいて、MMAのカルボキシル基に基づく強い吸収が1738 cm<sup>-1</sup>付近に観測されることよりグラフト化していることがわかる。

【0053】（実施例2）ポリプロピレン板とアクリルアミドの反応

長さ50 mm、幅10 mm、厚さ1 mmのポリプロピレン板2枚（重量0.986 g）を硬質ガラス製三角フラスコに入れ、オゾン（9.2 g/m<sup>3</sup>）を含む酸素を2000 ml/時間の流量で45分間吹き込んだ。次に、酸素を10分間吹き込んだ。

【0054】三角フラスコに、アクリルアミド0.986 g、過酸化水素3%水溶液1 ml、水15 mlを加え

た。反応容器を窒素雰囲気にして、高圧水銀ランプ（東芝高圧水銀灯H400P）を15.5 cmの距離から3時間照射した。温度は45℃とした。次に容器の内容物を大量の水中に投入した。アクリルアミドのポリマーの付着したポリプロピレン板を取り出し、水100 mlによる煮沸洗浄を3回行った。得られた処理ポリプロピレン板を乾燥した。グラフト率は1.12%であった。

【0055】（実施例3）接着強度試験

実施例2で得られたグラフト化ポリプロピレン板、オゾン処理のみを行ったポリプロピレン板、未処理ポリプロピレン板について市販の二液混合型エポキシ接着剤（コニシ株式会社ボンドクイック5）による接着を行い、引張せん断接着強さ試験を行った。試験片は、長さ25 mm、幅5 mm、厚さ1 mmの板を2枚について、接着面積25 mm<sup>2</sup>、接着剤量100 mg、接着剤乾燥時間5時間で接着したものである。

【0056】試験の条件：引張試験機 今田製作所SV-55-0-20-M、引張速度30 mm/分、試験片サイズ 幅5 mm、長さ50 mm、つかみ部長さ 8.5 mm、引張部分長さ 28 mm。

【0057】接着強さは、未処理ポリプロピレン板：0.4 kg/cm<sup>2</sup>、オゾン処理ポリプロピレン板：16.0 kg/cm<sup>2</sup>、アクリルアミドグラフトポリプロピレン板：30.4 kg/cm<sup>2</sup>であった。

【0058】オゾン処理のみによるポリプロピレン成形物の接着性の改良が行われているが、本発明によりグラフト化したポリプロピレンでは接着強さがさらに増大することがわかった。アクリルアミドのグラフト化によりポリプロピレンの表面の極性が増し、極性接着剤との親和力が増したと解釈された。

【0059】（実施例4）ポリ塩化ビニル繊維とメタクリル酸メチル（MMA）の反応

ポリ塩化ビニル繊維（関西衣生活研究会販売品 75 d（デニール）の糸（1本の糸は単繊維25本からなる）の平織布0.15 g（サイズ50 x 50 mm））を厚さ1.5 mmの硬質ガラス製容器に入れ、オゾン発生機（日本オゾンON-1-2型）よりオゾン（9.2 g/m<sup>3</sup>）を含む酸素を1500 ml/時間の流量で45分間吹き込んだ。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。

【0060】次に、メタノール10 ml、MMA 2.3 gを加え、反応容器を窒素雰囲気にしてから、高圧水銀ランプ（東芝高圧水銀灯H400P）を15.5 cmの距離から3時間照射した。温度は45℃とする。反応容器の内容物を大量のメタノール中に投入した。MMAポリマーの付着したポリプロピレン繊維を取り出し、トルエン100 mlによる洗浄を3回（室温下、洗浄時間2時間/1回）、ホモポリマー（MMAの単独重合体）を除去した。処理材料を乾燥した。グラフト率（材料の全重量のうち、グラフトポリマーの占める割合）は



35%であった。

【0061】図2に未処理のポリ塩化ビニル繊維

(1)、1時間オゾン処理した塩化ビニル繊維(2)と得られたMMAグラフトポリプロピレン繊維(3)のフーリエ変換赤外線吸収スペクトル(拡散反射法)を示す。(1)および(2)と(3)のスペクトルを比較すると、(3)のスペクトルにおいて、MMAのカルボキシル基に基づく強い吸収が $1736\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測される。また、MMAに基づく吸収は $1150$ 、 $1480$ 、 $750\text{ cm}^{-1}$ 付近にも見られる。これらの吸収の位置を、図中において、矢印と数値で示す。これらのことから、ポリ塩化ビニルにMMAがグラフト化しているとみられた。なお、(1)のスペクトルにおいて、 $1730\text{ cm}^{-1}$ 付近に小さい吸収ピークが見られるので、未処理のポリ塩化ビニルは、多少酸化されていると見られた。

(2)のオゾン処理したポリ塩化ビニルのスペクトルにおける $1730\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収の強度は、未処理のポリ塩化ビニルのスペクトルに見られる吸収に比べて強度が同程度であるので、実験条件下では、ポリ塩化ビニル繊維のオゾン酸化による変化は少ないと見られた。

【0062】(実施例5)ポリプロピレン繊維とアクリルアミドの反応

ポリプロピレン繊維(関西衣生活研究会販売品 170d(デニール)の糸(1本の糸は単繊維20本からなる)の平織布0.3g(サイズ50x50mm))を厚さ1.5mmの硬質ガラス製容器に入れ、オゾン発生機(例えば日本オゾンON-1-2型)よりオゾン( $9.2\text{ g/m}^3$ )を含む酸素を2000ml/時間の流量で45分間吹き込んだ。次に、オゾンを含まない酸素を10分間吹き込んだ。

【0063】次に、アクリルアミド0.4g、過酸化水素3%水溶液1ml、水15mlを加えて、反応容器を窒素雰囲気にした。高圧水銀ランプ(東芝高圧水銀灯H400P)を反応容器まで15.5cmの距離から3時間照射した。温度は $45^\circ\text{C}$ とした。次に容器の内容物を大量の水中に投入した。アクリルアミドのポリマーの付着したポリプロピレン繊維を取り出し、水100mlによる煮沸洗浄を3回行った。グラフト率は6%であった。

\*

\*【0064】(実施例6)ホフマン転位による処理

実施例4で得られたアクリルアミドグラフトポリプロピレンを水に入れ、水酸化ナトリウムでアルカリ性にしてから、次亜塩素酸ナトリウムを加えて、ホフマン転位を行った。反応物の仕込量:グラフトポリプロピレン0.3g、水20ml、水酸化ナトリウム0.2g、次亜塩素酸ナトリウム(5%水溶液)1ml。反応時間、温度はそれぞれ1時間、 $50^\circ\text{C}$ 。

【0065】なお、ホフマン転位により、アクリルアミドのアミド基はアミノ基に変わることが知られている。この操作で得られた処理ポリプロピレンを以下、AMHPPと略称する。

【0066】図3に未処理ポリプロピレン繊維、オゾン処理ポリプロピレン繊維(実施例5のオゾン処理で得られたもの)、アクリルアミドグラフトポリプロピレン繊維(実施例5で得られたもの)、およびAMHPP繊維(実施例6で得られたもの)の各フーリエ変換赤外線吸収スペクトル(拡散反射法)をそれぞれ示す。未処理ポリプロピレン(1)と比較すると、オゾン処理ポリプロピレン(2)には酸化により生成したカルボニル基の吸収が $1710\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られる。アクリルアミドグラフトポリプロピレン(3)では $1610\text{ cm}^{-1}$ 、 $1670\text{ cm}^{-1}$ 付近にアミド基による吸収が見られる。これをホフマン転位させたもの(4)では、 $1630\text{ cm}^{-1}$ と $1670\text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークがみられるが、吸光度は大幅に減少している。すなわち、アミド基の量が減少したことがわかり、ホフマン転位によるアミド基からアミノ基への変化を示唆しているとみられる。

【0067】(実施例7)引張強度試験

実施例1、4、6で得

られた処理繊維と未処理の繊維についての引張強度を測定した。ポリプロピレン糸は1本、ポリ塩化ビニル糸は2本について測定した。引張試験の条件:引張試験機 今田製作所SV-55-0-20-M、引張速度  $30\text{ mm/分}$ 、試験片 長さ50mmの糸一本(太さ170d)、つかみ部分長さ11mm、引張部分長さ 28mm、温度  $25^\circ\text{C}$ 。結果は、表1のようであった。

【0068】

【表1】

繊維の種類	引張強度
未処理ポリプロピレン繊維	$6.06\text{ g/d}$
MMAグラフトポリプロピレン繊維	$6.18\text{ g/d}$
AMHPP繊維	$5.92\text{ g/d}$
未処理ポリ塩化ビニル繊維	$3.73\text{ g/d}$
オゾン処理塩化ビニル繊維	$4.23\text{ g/d}$
MMAグラフトポリ塩化ビニル繊維	$3.63\text{ g/d}$

【0069】(実施例7)ぬれ試験

未処理ポリプロピレン(1)、オゾン処理ポリプロピレ

ン(2)、アクリルアミドグラフトポリプロピレン

(3)、AMHPP(4)の各布について、水に対する「ぬれ」の試験を行った。水の接触角は自家製の装置で求めた。すなわち、注射器から、直径1mm程度の水滴を試験布の表面に滴下したものを、レンズで拡大投影した像のサイズから計算によって求めた。

【0070】接触角は、次のようであった。未処理ポリプロピレン 129°、オゾン処理(1時間)ポリプロピレン 123°、オゾン処理(4時間)ポリプロピレン 105°。

【0071】アクリルアミドグラフトポリプロピレン(3)、AMHPP(4)については接触角は140～150°以下とみられた。

【0072】なお、各試料を水に入れると「(1)は水をはじき、(2)は部分的にゆるやかに濡れる、(3)と(4)は水によく濡れる」ということが観察された。

【0073】また定性的に、(3)と(4)は静電気がおこりにくいことが観察された。

【0074】(実施例8)染色 未処理ポリプロピレン布、オゾン処理ポリプロピレン布、グラフトポリプロピレン布またはAMHPP布、および未処理ポリ塩化ビニル布、オゾン処理ポリ塩化ビニル布、MMAグラフトポリ塩化ビニル布について、それぞれ同条件で染色実験を行った。以下、各染色の実施例を示す。

【0075】(1)MMAグラフトポリプロピレン布の染色

布0.3gにつき、ポリエステル用分散染料(三菱化成(株)製ダイアニックス レッドAC-E、ブルーAC-E、ターキッシュブルーAC-Eの各々)40mgを水75mlに分散させた。別に、水25mlにキャリアー剤(オルトフェニルフェノールのナトリウム塩)50mgをまぜ、アニオン界面活性剤2mgを加えてよく乳化した。両液を混ぜて、酢酸を加えて、pH=5付近にした。布を加えて、30分間煮沸した。布は洗剤水溶液で煮沸洗浄後、水洗して乾燥した。かなり濃厚な染色ポリプロピレン布を得た。

【0076】同染色法によって、未処理ポリプロピレン布、およびオゾン処理ポリプロピレン布はほとんど染色されなかった。

【0077】(2)MMAグラフトポリ塩化ビニル布の染色

布0.3gにつき、ポリエステル用分散染料(三菱化成(株)製ダイアニックス レッドAC-E、ブルーAC-E、ターキッシュブルーAC-Eの各々)40mgを水75mlに分散させた。別に、水25mlにキャリアー剤(オルトフェニルフェノールのナトリウム塩)50mgをまぜ、アニオン界面活性剤2mgを加えてよく乳化した。両液を混ぜて、酢酸を加えて、pH=5付近にした。布を加えて、30分間煮沸した。布は洗剤水溶液で煮沸洗浄後、水洗して乾燥した。かなり濃厚な染色布

を得た。

【0078】同染色法によって、未処理ポリ塩化ビニル布、およびオゾン処理ポリ塩化ビニル布も染色されたが、MMAグラフトポリ塩化ビニルが最も濃厚に染色された。

【0079】(2)AMHPP布の染色

【0080】(2-1)酸性染料による染色 酸性染料(日本化薬(株)製カヤノールイエローN5G、カヤノールレッドNBの各々)2%水溶液50mlに、AMHPP布0.3gを入れ、30分間、加熱した。布を取り出し、洗剤水溶液で煮沸洗浄後、水洗して乾燥し、染色ポリプロピレン布を得た。

【0081】同方法によって、未処理ポリプロピレン布、およびオゾン処理ポリプロピレン布はほとんど染色されなかった。アクリルアミドグラフトポリプロピレン布はわずかに染色された。

【0082】(2-2)カチオン染料による染色 カチオン染料(マラカイトグリーン、ローズ、マゼンタの各々)の1%水溶液50mlに、AMHPP布0.1gを入れ、25分間、加熱した。布を取り出し、洗剤水溶液で煮沸洗浄後、水洗して乾燥し、染色ポリプロピレン布を得た。この場合、かなり濃厚な染色が実現した。

【0083】本方法では、未処理ポリプロピレン布はほとんど染色されなかった。オゾン処理ポリプロピレン布は薄い濃度に染色された。アクリルアミドグラフトポリプロピレン布はわずかに染色された。

【0084】(2-3)バット染料による染色 バット染料(桐山ウシオ染料(桐山染料店販売品)の青(カラーインデックス番号C. I. Vat Blue 1)、紫、カラシ、鉄、オリーブグリーンの各々)0.02gに少量のアルコールを加えて練り、水50ml、水酸化ナトリウム0.01g、ヒドロサルファイトナトリウム0.06gを加えて、80℃に10分加熱して、染料のロイコ体水溶液を作った。これに、AMHPP布0.1gを入れ、60分間おいた(40℃程度に加熱)。得られた染色布は、洗剤水溶液で数回煮沸洗浄した。さらに、余分な染料はアルコールで洗浄除去した。かなり濃厚な染色布が得られた。

【0085】同染色法によって、オゾン処理ポリプロピレン布、アクリルアミドグラフトポリプロピレン布はAMHPP布ほど濃色ではないが、比較的良好に染色された。未処理ポリプロピレン布は薄い濃度に染色された。

【0086】(2-4)植物染料による染色 植物染料(乾燥したすおう、くちなし、かりやす、玉ねぎの外皮の各々)の煮沸水溶液50mlに、AMHPP布0.2gを入れ、30分間煮沸した。布を取り出し、洗剤水溶液で煮沸洗浄後、乾燥して染色布を得た。

【0087】同方法によって、未処理ポリプロピレン布、オゾン処理ポリプロピレン布およびアクリルアミドグラフトポリプロピレン布は染色されなかった。

【0088】(3) 染色堅ろう度

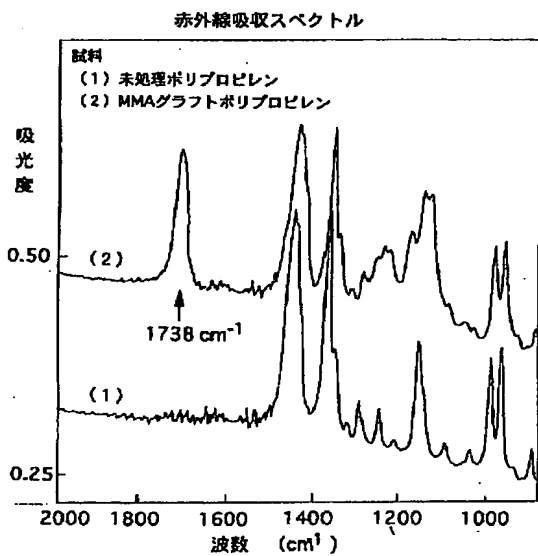
【0089】耐光堅ろう度は、それぞれの染料の本来の堅ろう度に従った。すなわち、分散染料、カチオン染料は5～7級、酸性染料は4～5級、バット染料は7～9級、植物染料は2級程度であった。

【0090】洗濯堅ろう度は、分散染料、カチオン染料は4～5級、酸性染料3～5級、バット染料は5級、植物染料は2～4級程度であった。

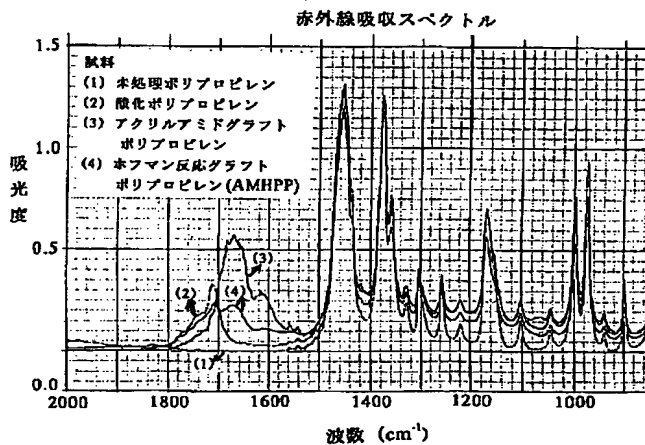
【図面の簡単な説明】

【図1】未処理ポリプロピレン(1)、MMAグラフトポリプロピレン(2)のKBr錠剤法によるフーリエ変

【図1】



【図3】

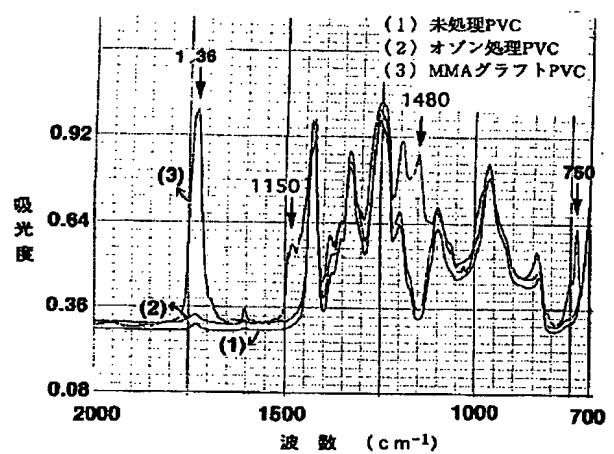


\* 換赤外線吸収スペクトルを示す。

【図2】未処理ポリ塩化ビニル(1)、オゾン処理ポリ塩化ビニル(2)、MMAグラフトポリ塩化ビニル(3)の拡散反射法によるフーリエ変換赤外線吸収スペクトルを示す。

【図3】未処理ポリプロピレン(1)、オゾン処理ポリプロピレン(2)、アクリルアミドグラフトポリプロピレン(3)、AMHPP(アクリルアミドグラフト・ホフマン転位処理ポリプロピレン)(4)の拡散反射法によるフーリエ変換赤外線吸収スペクトルを示す。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/06	M G C			
C 0 8 J 3/00				
D 0 6 M 11/32				
14/18				
D 0 6 P 5/00	D B A			
	D B E			
	D B G			
	1 0 4			